

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01300574  
PUBLICATION DATE : 05-12-89

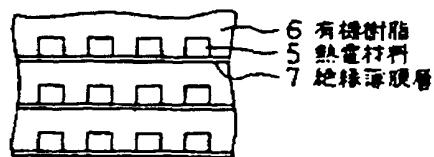
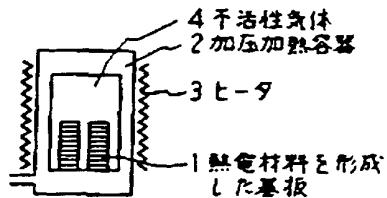
APPLICATION DATE : 27-05-88  
APPLICATION NUMBER : 63131108

APPLICANT : SEIKO INSTR INC;

INVENTOR : SATO KEIJI;

INT.CL. : H01L 35/34

TITLE : MANUFACTURE OF  
THERMOELECTRIC ELEMENT



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a high density thermoelectric element having improved characteristics by depositing a thermoelectric material on a substrate and then sintering the same while pressurizing it by means of an operating medium of a non-oxidizing gas.

CONSTITUTION: An electrically insulating material having low heat conductivity such as SiO<sub>2</sub> or glass is formed thin on a metallic substrate by sputtering or the like. Powder of (Bi, Sb)<sub>2</sub>(Se, Te)<sub>3</sub> thermoelectric material dissolved in a solvent is applied thereon in stripe patterns. The substrate 1 having the thermoelectric material formed thereon is disposed within a pressurizing/heating vessel 2, in which the substrate 1 is heated while simultaneously it is pressurized by means of an inert gas 4 serving as a pressurizing medium, whereby the thermoelectric material is sintered by the so-called hot hydrostatic pressurization. The thermoelectric material thus sintered is fixed with an organic resin and the metallic substrate is removed by etching. Such thermoelectric materials are stacked such that they are surrounded by the organic resin 6 and insulating thin-film layers 7. In this manner, a thermoelectric element having fine structure and having high performance can be obtained easily.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平1-300574

⑫ Int. Cl.  
H 01 L 35/34

識別記号 廈内整理番号  
7342-5F

⑬ 公開 平成1年(1989)12月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全2頁)

⑭ 発明の名称 热電素子の製造方法

⑮ 特 願 昭63-131108

⑯ 出 願 昭63(1988)5月27日

⑰ 発明者 佐藤 恵二 東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイコー電子工業株式会社内

⑲ 出願人 セイコー電子工業株式 東京都江東区亀戸6丁目31番1号  
会社

⑳ 代理人 弁理士 林 敏之助

明細書

1. 発明の名称

热電素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

基板上に熱電材料を形成した後、非酸化性気体を作動媒体として加圧しながら焼結を行なうことにより高密度の热電素子を得ることを特徴とする热電素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子腕時計などの電力源として使用する热電素子の製造方法に関するものである。

(発明の概要)

本発明は電子腕時計などの小型電子製品において、温度差、たとえば体温と周囲環境との温度差を利用して電力を発生させ、更に必要に応じて二次電池や大容量コンデンサなどに充電させ電力源として用いる热電素子の製造方法において、基板上に熱電材料を形成した後、加熱と加工を同時に行なうことにより特性の優れた热電素子を得ること

とを可能とするものである。

(従来技術)

電子腕時計においては、体温と環境との温度差を利用した热電素子とコンデンサや二次電池との組合せにより半永久電源を得ることができる。

ところが腕時計の場合、生じる温度差はせいぜい1~3°Cであり、しかも利用できる寸法も面積6cm<sup>2</sup>程度、厚みは1mm程度と限られている。

一方、常温附近で最も性能指数のすぐれた熱電材料としては(Bi, Sb)<sub>2</sub>(Se, Te)系があるが、この材料でもN形およびP形とともにゼーベック係数は200μV/K程度であり、従ってたとえば温度差2°Cで電圧2Vを得るためにには約5000個の热電材料を直列に結合する必要があり、しかも1個の热電材料の寸法は0.1mm×0.1mm×10mm程度である。

このような热電素子を製造するには第47回応用物理学会学術講演予稿集386頁27P-ZH(1986年)にみられるように厚膜的手法を利用する考えられる。

特開平1-300574(2)

(発明が解決しようとする課題)

厚膜法で熱電材料を形成する場合、密度が小さく、導電率が小さいという欠点がある。

そこで本発明は上記の欠点を除去し、高密度で特性の優れた熱電素子を得ることを目的としている。

(課題を解決するための手段)

本発明では基板上に所定の形状に熱電材料を厚膜的手法で形成した後、Ar、N<sub>2</sub>などの非還元性気体で加圧しながら加熱焼結を行なう。

(実施例)

以下実施例により説明する。

まず金属基板上にSiO<sub>2</sub>、ガラスなど熱伝導率が小さく、電気的絶縁体をスパッタ法などで薄く形成する。

次にその上に(Bi, Sb)<sub>2</sub>(Se, Te)<sub>3</sub>系熱電材料粉末を溶剤に溶かして糊状に形成する。その際、熱電材料層は焼結後、断面積で0.1mm×0.1mmになるようにする。また熱電材料層の間隔も0.1mmにする。

来法の厚膜法によるものに比較して、発生電圧が大きく、内部抵抗も小さく、極めて優れた特性をもっている。

これは加圧による密度の向上が主な要因である。  
(発明の効果)

上記のように本発明では熱電材料を基板上に形成し、加圧しながら焼結を行なうことにより、微細な熱電素子を簡易に、しかも高性能なものを製造することを可能とするものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は熱電材料の焼結状態を示す図であり、第2図は熱電材料の積層状態を示す図である。

- 1…熱電材料を形成した基板、
- 2…加圧加熱容器、
- 3…ヒータ、
- 4…不活性気体、
- 5…熱電材料、
- 6…有機樹脂、
- 7…絶縁薄膜層、

出願人 セイコー電子工業株式会社

代理人 弁理士 林 敏之助

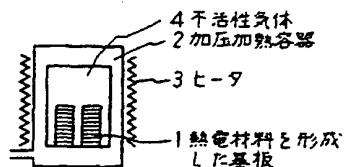
焼結は第1図に示すように熱電材料を形成した基板1を加圧加熱容器2のなかに設置し、不活性気体4を加圧作動媒体として加圧しながら、加熱して、いわゆる熱調節水圧加圧により焼結を行なう。(Bi, Sb)<sub>2</sub>(Se, Te)<sub>3</sub>系は酸化をきらうため、ArやN<sub>2</sub>などの不活性気体を加圧に使用することは好ましいことであり、加圧はたとえば1000kg/mm<sup>2</sup>で行なう。加熱は500°C以下にする。

このようにして焼結した熱電材料は有機樹脂で固定し、金属をエッチングで除去し、これを第2図に示すように熱電材料5を有機樹脂6と絶縁薄膜層7で囲う様に積層する。

これに電極等を形成し、約5000個の熱電材料片をN, P形交互に直列に結合した熱電素子に温度差2°Cを与えたところ、2.53Vの電圧が生じ、内部抵抗は55.3kΩであった。

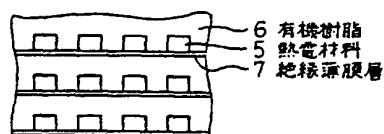
一方、同様にして加圧を行わなかった場合の熱電素子は1.15Vの電圧を生じ内部抵抗は470kΩであった。

以上のように本発明の方法による熱電素子は從



熱電材料の焼結状態を示す図

第1図



熱電材料の積層状態を示す図

第2図